Ueber die Okklusion von Wasserstoff durch Palladium bei tiefen Temperaturen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Philosophischen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Johannes Zeutschel
aus Halle-Trotha.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Halle a. S.
Buchdruckerei Hohmann.
1912.

Referent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. E. Dorn.

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544727_0119

Inhalt.

Seite

Einleitung 7
Die Vorversuche 9
Der Apparat der Hauptversuche 13
Die Methode der Hauptversuche 17
Besprechung der Ergebnisse 24
Resultate 28

Einleitung.

Untersuchungen über die Adsorption von Wasserstoff durch Palladium sind schon vielfach angestellt worden. Besonders hervorzuheben sind unter anderen die Arbeiten von Paal und Amberger[1], Paal und Gerum[2], A. de Hemptinne[3] und schließlich Mond, Ramsay und Shields[4], und zwar beziehen sich die genannten Untersuchungen auf Zimmertemperatur. Ueber die Abhängigkeit der Adsorption des Wasserstoffes durch Palladium von der Temperatur liegen Untersuchungen vor von Troost und Hautefeuille[5], später Roozebom[6], hauptsächlich aber von Hoitsema[7]. Die genannten Verfasser untersuchen die Adsorption des Wasserstoffes durch Palladium in dem Intervall von $+20^0$ bis $+200^0$, und es ergibt sich als Resultat, daß die Adsorption mit abnehmender Temperatur zunimmt. Somit erscheint die Annahme berechtigt, daß die Adsorptionsfähigkeit des Palladiums gegen Wasserstoff bei den Temperaturen unter 0^0 eine weitere Steigerung erfahren würde. Es wird dies jedoch von Bärwald[8] bestritten. Er hat die Adsorption von Gasen durch Holzkohle

[1] Paal u. Amberger, Chem. Ber. 38, II, p. 1394.
[2] Paal u. Gerum, Chem. Ber. 41, I, p. 818.
[3] A. de Hemptinne, Chem. Zentralbl. 1898, II.
[4] Mond, Ramsay, Shields, Zeitsch. f. anorg. Chemie 16, p. 325 und 26, p. 109.
[5] Troost u. Hautefeuille, Ann. chim. phys. (5) 2, p. 279, 1874.
[6] Bei Hoitsema, l. c.
[7] Hoitsema, Zeitschr. f. phys. Chemie XVII, 1895.
[8] Bärwald, Inaug.-Diss., Freiburg i. Br. 1906.

bei tiefen Temperaturen einer eingehenden Untersuchung unterzogen und stellt hierbei eine erhebliche Zunahme der Adsorption fest. In einigen Nachversuchen hat er dann Palladium bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck Wasserstoff okkludieren lassen, hierauf das Palladium auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt und kommt zu dem Ergebnis, daß eine Zunahme der Adsorption nicht zu konstatieren sei. Dieses Resultat ist wenig wahrscheinlich. In der Tat ist denn auch noch während der vorliegenden Untersuchungen unabhängig von denselben eine Arbeit von Prof. S. Valentiner[1] (Clausthal) über „Wasserstoffabsorption durch Palladium bei tiefen Temperaturen und niedrigen Drucken" erschienen, die die Vermutung bestätigt, daß Palladium bei tiefen Temperaturen imstande sei, mehr Wasserstoff zu adsorbieren, als bei gewöhnlicher Temperatur. — Wie aus dem Titel hervorgeht, beschränkt sich der genannte Verfasser auf niedere Drucke. Daher war eine Unterbrechung meiner Versuche, die sich in der Hauptsache auf Drucke bis zu 1 Atmosphäre beziehen, nicht erforderlich. —

Da bei Beginn der vorliegenden Untersuchungen lediglich das unwahrscheinliche Resultat Bärwalds vorlag, unternahm ich es auf Anregung und mit gütiger Unterstützung des Herrn Geh. Regierungsrates Prof. Dr. E. Dorn, die Adsorption von Wasserstoff durch Palladium bei tiefen Temperaturen und Drucken bis zu einer Atmosphäre zu untersuchen.

---

[1] S. Valentiner, Verhandlungen d. Deutsch. Phys. Ges. XIII. Jahrg. 1911 Nr. 22, pag. 1003.

Die Vorversuche.

Um zunächst festzustellen, ob überhaupt eine Zunahme der Adsorption bei tiefen Temperaturen stattfindet, wurden einige Vorversuche angestellt. Der dazu benutzte Apparat (vgl. Fig. I) bestand zunächst aus dem U-förmig gebogenen Glasrohr A. Der eine Schenkel war erweitert und diente zur Aufnahme des Palladiums, welches von Heraeus bezogen war, und zwar als Palladiummohr. Es wurde vor Beginn der Versuche gewogen und in das U-Rohr gebracht. Dieses selbst war an beiden Enden durch die Hähne 1 und 2 verschließbar. Der zu den Versuchen benutzte Wasserstoff wurde vermittels eines Reduzierventils einer Wasserstoffbombe entnommen und auf seine weitere Reinigung verzichtet, da ja die Vorversuche nur zur Orientierung dienen und kein quantitativ genaues Resultat ergeben sollten. Um jedoch den Gasstrom regulieren zu können, wurde derselbe durch ein U-förmig gebogenes Glasrohr B hindurchgeleitet, das mit Bimssteinstücken und konzentrierter Schwefelsäure gefüllt war. Die Wasserstoffzufuhr wurde dann so reguliert, daß das Gas in langsamem Strome durch die Schwefelsäure hindurchperlte. Durch Hahn 3 konnte die Wasserstoffzuleitung unterbrochen werden.

Es sollte nun in den Vorversuchen lediglich die Adsorption bei Atmosphärendruck untersucht werden. Es wurde deshalb, um den Wasserstoff ständig unter Atmosphärendruck halten zu können, zwischen Hahn 2 und 3 ein Manometerrohr C von 85 cm Länge eingeschaltet, welches mit seinem unteren Ende in einen kleinen Quecksilberzylinder tauchte. Sobald dann der Wasserstoff in dem Apparat unter größerem

als Atmosphärendruck stand, entwich das überschüssige Gas bis der Druck des Wasserstoffes wieder gleich dem der Atmosphäre war.

Die Temperaturen wurden für die Versuche bei Zimmertemperatur durch ein Wasserbad, bei -78^0 durch eine Mischung von Alkohol mit Kohlensäureschnee, endlich bei -195^0 durch Eintauchen in flüssige Luft hergestellt.

Die Versuche wurden nun in folgender Weise ausgeführt: Es wurde zunächst das Rohr A in einem elektrischen Ofen mehrere Stunden lang bis auf 380^0 C. erhitzt und gleichzeitig mittels der Sprengelpumpe evakuiert, wobei Hahn 2 geschlossen war. Weiter wurde Hahn 3 geöffnet und der Teil des Apparates bis Hahn 2 mit Wasserstoff gespült. Dazu war das Quecksilberschälchen, in welches das Manometerrohr C mit seinem unteren Ende eintauchte, entfernt, sodaß der Wasserstoff ungehindert entweichen konnte. Sodann wurden die beiden Hähne 1 und 2 geöffnet und längere Zeit Wasserstoff durch A geleitet; dann wurde der Rezipient A durch Hahn 2 wieder abgeschlossen und das Palladium abermals bis 380^0 erhitzt und evakuiert, während der übrige Teil des Apparates weiter mit Wasserstoff gespült wurde. Nachdem auf diese Weise die Luft aus dem Apparat entfernt war, wurden die Hähne 1 und 3 geschlossen und das Palladium durch Oeffnen von Hahn 2 mit Wasserstoff beschickt. Sofort war eine starke Adsorption durch das Ansteigen des Quecksilbers in dem Manometerrohr C zu konstatieren. Es wurde nun aufs neue in den Apparat solange Wasserstoff gegeben, bis derselbe durch das Rohr C zu entweichen begann, das heißt, bis das Gas wieder unter Atmosphärendruck stand, und durch Schließen von Hahn 3 die Adsorption neu eingeleitet. Dieses Verfahren wurde solange fortgesetzt, bis kein Ansteigen des Quecksilbers in C mehr erfolgte. Offenbar hatte dann das Palladium das Maximum des Wasserstoffes für Atmosphärendruck und die entsprechende Temperatur aufgenommen.

Um das Volumen des adsorbierten Gases zu finden, wurde zunächst der Apparat bis Hahn 1 evakuiert. Dann wurde

dieser geöffnet, der Rezipient A bis 380° erhitzt und evakuiert. Das abgepumpte Gas wurde aber jetzt in einem Eudiometerrohr, welches über das unten umgebogene Fallrohr der Luftpumpe gestülpt und in ccm geteilt war, aufgefangen. Mittels des Barometerstandes und der Höhe der Quecksilbersäule in dem Eudiometerrohr sowie der Temperatur des Quecksilbers ergab sich dann das auf 0° und 760 mm Druck reduzierte Volumen des abgepumpten Wasserstoffes. Sollte nun berechnet werden, wieviel von dem so gefundenen Volumen durch das Palladium bei der entsprechenden Temperatur wirklich aufgenommen war, genügte es offenbar, das Volumen des Rezipienten A zwischen den Hähnen 1 und 2, vermindert um das des Palladiums zu kennen. Das letztere ergab sich aus dem Gewicht des Palladiums (0,9230 gr.) und seiner Dichte, welche als 11,6 genommen wurde.

Das Volumen des adsorbierten Wasserstoffes war dann einfach gleich der Differenz aus dem Volumen des abgepumpten Wasserstoffes und dem des Rezipienten A. Die Bestimmung des letzteren bereitete allerdings ziemliche Schwierigkeiten, da bei der Volumenbestimmung das Palladium sich schon in dem Apparat befinden mußte, und daher die Auswägung mit Quecksilber ausgeschlossen war. Daher wurde folgendermaßen verfahren:

Nachdem das Palladium erhitzt und der Rezipient A evakuiert war, wurde derselbe außerhalb der beiden Hähne 1 und 2 abgeschnitten und durch sehr kurzes Oeffnen des einen Hahnes — sodaß eine merkliche Adsorption nicht eintreten konnte — mit der äußeren Atmosphäre in Verbindung gebracht. Es war also jetzt in A ein Luftvolumen abgeschlossen, welches dem gesuchten Volumen des Rezipienten entsprach. Um dieses zu finden, war von dem äußeren Volumen von A das des Glases und des Palladiums abzuziehen. Das erstere ergab sich, indem durch Wiegen des Rezipienten in Luft und in Wasser sein Gewichtsverlust festgestellt wurde. Das Volumen des Glases beziehungsweise des Palladiums wurde aus dem absoluten und dem spezifischen Gewicht berechnet. Zur

Korrektion des auf diese Weise für A resultierenden Wertes war jedoch zu berücksichtigen, daß die beiden Hähne innen hohl waren, wodurch bei der Feststellung des Auftriebes von A in Wasser derselbe zu groß erschien. Sie wurden also in Luft, dann in Wasser gewogen, auf diese Weise ihr äußeres Volumen festgestellt und aus dem absoluten und spezifischen Gewicht des Glases dessen Volumen gefunden. Die Differenz der beiden Größen ergab das Volumen der in den Hähnen eingeschlossenen Luft, und dieses war von dem des Rezipienten ebenfalls noch abzuziehen.

Zum Schluß ist zu bemerken, daß sich bei den tiefen Temperaturen etwa nur $^3/_4$ des Rezipienten im Kältebade befanden. Auf eine genaue Feststellung des eingetauchten Bruchteiles wurde verzichtet, da es sich, wie schon erwähnt, zunächst nur um vergleichende Beobachtungen handelte.

Es ergab sich schließlich folgendes Resultat:

Tabelle I.

t	ccm H. in 1 gr Pd.
+ 15°	57,721
− 78°	67,243
−195°	85,848

Es zeigt sich also, daß mit abnehmender Temperatur eine Steigerung der Adsorption erfolgt.

Dieses Resultat wurde einige Zeit später durch die Versuche Valentiners bestätigt. Stellt man aus seinen Beobachtungen diejenigen zusammen, die sich auf den Druck von 0,025 mm beziehen, so ergibt sich:

Tabelle II.

t	ccm H. in 1 gr. Pd.
+ 20°	0,578
− 78°	11,000
−195°	38,000

Die Hauptversuche.

Der Apparat.

In den Hauptversuchen sollte die gegenseitige Abhängigkeit von Absorption und Druck bei tiefen Temperaturen untersucht werden. Dazu waren verschiedene Aenderungen am Apparate erforderlich.

1. Der Wasserstoffentwickler.

Der Wasserstoff wurde bei den folgenden Versuchen nicht mehr der Bombe entnommen, sondern in einem besonderen Apparate hergestellt Der Wasserstoffentwickler (vgl. Fig. IIa) bestand nach Hoitsema[1] aus zwei kugelförmigen Ballons a und b, die durch eine kurze, enge Röhre in Verbindung standen. a wurde mit reinem Zink gefüllt, b enthielt verdünnte Schwefelsäure. Damit dieselbe emporgehoben und mit dem Zink in Berührung gebracht werden konnte, ruhte sie auf Quecksilber, das durch einen Kautschukschlauch mit dem beweglichen Quecksilbergefäß c verbunden war. Wurde dann die Wasserstoffentwicklung unterbrochen, so wurde durch das Quecksilber gleichzeitig die Luft abgeschlossen gehalten. a war außerdem durch den Hahn d verschließbar. Hinter demselben schlossen sich Waschflaschen an, die mit Kalilauge und konzentrierter Schwefelsäure gefüllt waren. Sollte nun dem Wasserstoffentwickler Gas entnommen werden, so wurde jedesmal mehrere Stunden lang der Wasserstoff durch die

[1] Hoitsema, Z. S. f. phys. Chemie. XVII. 1895. pag. 11.

Waschflaschen geleitet, um etwa vorhandene Luft auszutreiben. Außerdem blieb der Entwickler ständig unter einem erheblichen Ueberdruck stehen.

2. Das Gasreservoir.

Hatte der Wasserstoff die Waschflaschen durchlaufen, gelangte er in das Wasserstoffreservoir B (Fg. II b). Dieses bestand aus drei zylinderförmigen Teilen, deren jeder etwa 105 ccm Inhalt hatte. Die einzelnen Teile waren mit Quecksilber ausgewogen bis zu den Marken e, f, g, h, die auf den engen Verbindungsröhren der Ballons eingeätzt waren. Unten stand das Reservoir durch einen starken Kautschukschlauch einmal mit dem Quecksilbergefäß C und zweitens mit einem offenen Manometer, hinter dem eine Spiegelskala angebracht war, in Verbindung. Oben war das Reservoir durch den Dreiweghahn 3 verschlossen. Derselbe war so beschaffen, daß das Reservoir einerseits mit dem Gasentwickler und andererseits mit dem Apparat in Verbindung gebracht werden konnte. Da die Querbohrung des Dreiweghahnes nicht unbedingt gebraucht wurde, sondern eher störend wirkte, wurde sie sorgfältig mit Klebwachs ausgefüllt und durch mehrtägiges Stehenlassen des Apparates unter Vakuum auf sein Dichthalten geprüft. Um die Abstände der 3 oberen Marken e, f, g von der unteren h zu bestimmen, wurde bei offenem Dreiweghahn das Gefäß C gehoben, bis sich der Quecksilbermeniskus auf die Marken einstellte. Gleichzeitig stieg in dem mit B kommunizierenden Manometer das Quecksilber bis zu gewissen Punkten an, deren Abstände gleich denen der Marken waren. Vor der definitiven Füllung wurde das Reservoir erst einen Tag lang mit Wasserstoff gespült.

3. Der Rezipient.

An das Reservoir schloß sich weiter eine Kapillare mit dem Rezipienten A. Dieser war analog dem bei den Vorversuchen verwendeten beschaffen, mit dem Unterschiede jedoch, daß an Stelle des gewöhnlichen Glasrohres eine Kapillare trat,

um das Volumen des freien Wasserstoffes auf ein Minimum zu reduzieren. An die Kapillare schloß sich ein Manometer D, das in Unterabteilungen mit Quecksilber ausgewogen war. Ebenso wurde das Volumen der übigen Teile des Apparates bestimmt, mit Ausnahme jedoch des Rezipienten A. Die Volumenbestimmung desselben wurde vor dem Zusammensetzen des Apparates auf dieselbe Weise wie bei den Vorversuchen vorgenommen. Wie bei diesen waren auch hier sämtliche Verbindungen durch Verblasen hergestellt. Die absolute Gasdichtheit wurde vor Beginn der Untersuchungen durch mehrtägiges Stehenlassen unter Vakuum festgestellt. Nach den Versuchen bei 15° wurde der Apparat in noch zu beschreibender Weise erweitert.

4. Die Temperaturbäder.

Für die Versuche bei Zimmertemperatur wurde ein Glasgefäß schon am Tage vorher mit Leitungswasser gefüllt, sodaß beim Beginn der Versuche das Wasser eine konstante Temperatur angenommen hatte, die es auch während der Ausführung der Versuche beibehielt.

Die Temperatur des Nullpunktes wurde durch feingeschabtes Eis hergestellt. Dasselbe wurde in einen Trichter getan, sodass das Schmelzwasser in ein darunter gestelltes Gefäß abtropfen konnte. Dabei wurde sorgfältig darauf geachtet, daß der Rezipient stets vollkommen von Eis umgeben war.

Die Temperatur von —78° wurde durch ein Gemisch von absolutem Alkohol mit fester Kohlensäure gewonnen, und zwar kam bei den folgenden Beobachtungen ein Weinholdsches Gefäß zur Aufahme der Temperaturbäder zur Verwendung. Um Strahlungseinflüsse der Umgebung möglichst zu vermeiden, war dasselbe innen und außen versilbert.

Um die Temperatur von — 195° zu erhalten, kam flüssige Luft zur Verwendung. Dieselbe wurde von dem Institut für angewandte Chemie geliefert, und für die Herstellung der-

selben bin ich, da sie in ziemlich großen Mengen gebraucht wurde, Herrn Prof. Dr. Erdmann zu größtem Danke verpflichtet.

5. Messung der Temperaturen.

Die Temperaturen der Wasserbäder wurden durch Quecksilberthermometer gemessen. Zur Messung der tiefen Temperaturen kam ein in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichtes Pentanthermometer zur Verwendung.

Die Versuchsmethode.

Die Versuche wurden in folgender Weise durchgeführt: Es wurde der gesamte Apparat mehrere Stunden lang mit Wasserstoff gespült, wobei gleichzeitig das Palladium im Rezipienten A mittels eines elektrischen Ofens erwärmt wurde. Hierauf wurde der Apparat zwischen Dreiweghahn 3 und Manometer D mehrere Stunden lang mit der Sprengelpumpe evakuiert, wobei das Palladium bis 380° erhitzt wurde. Gleichzeitig wurde das Gasreservoir vollständig mit Wasserstoff gefüllt. Schließlich wurde der Rezipient wieder abgekühlt durch Eintauchen in ein Wasserbad (an dessen Stelle später Eis, Alkohol-Kohlensäureschnee, flüssige Luft trat).

In den luftleeren Apparat wurde nun aus dem Reservoir ein kleines Quantum Wasserstoff gelassen. Das Volumen desselben war leicht zu bestimmen. Es wurde nämlich das Quecksilbergefäß C gehoben, bis sich der Meniskus genau mit einer der Marken deckte. Dabei zeigte das mit dem Reservoir kommunizierende Manometer eine gewisse Höhe an. Aus dieser Größe, dem Barometerstand und der Temperatur, die mit Hilfe neben dem Reservoir angebrachter Quecksilberthermometer abgelesen wurde, war dann das Volumen des im Reservoir abgesperrten Gases zu berechnen. War eine bestimmte Gasmenge in den Apparat entlassen, so wurde obiges Verfahren wiederholt. Die Differenz der beiden Gasmengen stellt dann das in dem Rezipienten A der Adsorption ausgesetzte Volumen dar. Nach Beendigung der Adsorption wurde dann von neuem Wasserstoff aus dem

Reservoir in den Apparat gelassen, dessen Volumen wieder wie vorhin bestimmt wurde.

Hatte sich nun Gleichgewicht eingestellt, d. h. erfolgte in dem Manometer D kein Ansteigen des Quecksilbers mehr, so bestand das Volumen des freien Wasserstoffes aus dem Volumen des Apparates vom Dreiweghahn bis zu dem Manometer D, vermehrt um den Teil Wasserstoff im Manometer D bis an das Quecksilberniveau. Der im gesamten Apparat herrschende Druck wurde durch das Manometer D angezeigt. Aus diesem und der Temperatur, die wiederum durch neben dem Apparat angebrachte Quecksilberthermometer bestimmt wurde, ergab sich das Volumen des freien Wasserstoffes. Um diese Größe wurde die aus dem Reservoir gelassene Quantität zur Berechnung des Volumens des adsorbierten Wasserstoffes vermindert.

Bei den tiefen Temperaturen war zu berücksichtigen, daß der freie Wasserstoff in zwei Teile zerfiel. Ein Teil befand sich auf Zimmertemperatur, der andere hatte die Temperatur des betreffenden Bades. Deshalb wurde die Länge des nicht im Bade befindlichen Teiles der Kapillare gemessen und mit Hilfe eines Mikroskopes mit Okularskala nach der Methode von Kohlrausch[1] der innere Durchmesser bestimmt, und zwar an mehreren Stellen der Kapillare. Aus diesen Größen ergab sich der Inhalt dieses Teiles des Apparates.

Zur Berechnung des von 1 gr. Palladium bei der entsprechenden Temperatur aufgenommenen Wasserstoffvolumens war also:

$$v = \frac{1}{m}\left[v - \frac{b-p}{760}\left(\frac{v_1}{1+\alpha t_1} + \frac{v_2}{1+\alpha t_2}\right)\right]$$

wenn:

m = Gewicht des Palladiums in g,

v = Gesamtvolumen des dem Reservoir entnommenen Wasserstoffes,

b = Barometerstand,

[1] Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys. pag. 104 - 105.

p = Druck des Manometers D in mm, beide auf 0° reduziert,
t_1 = Zimmertemperatur,
t_2 = Temperatur des Bades,
v_1 = Volum des freien Wasserstoffes außerhalb,
v_2 = Volum des freien Wasserstoffes im Bade.

Die folgenden Tabellen enthalten die Beobachtungen. In der Spalte 2 sind die Gesamtvolume des dem Reservoir entnommenen Wasserstoffes angegeben. Spalte 3 enthält die Resultate für den freien Wasserstoff, Spalte 4 diejenigen für den aufgenommenen Wasserstoff. Die Druckdifferenzen in Spalte 5 endlich geben die Enddrucke an, die der Adsorption entsprechen.

Tabelle III.

Temperatur des Bades:	v:	Freier Wasserstoff:	V:	b – p (Druck des H.)
14,9°	2,57 ccm	0,074 ccm	2,855 ccm	6,78 mm
14,4°	5,31 „	0,129 „	5,926 „	11,90 „
14,7°	8,85 „	0,164 „	9,935 „	14,44 „
14,7°	14,73 „	0,158 „	16,667 „	15,07 „
14,9°	31,73 „	1,290 „	34,816 „	25,59 „
14,6°	43,28 „	2,083 „	47,120 „	156,94 „
15,1°	54,02 „	9,284 „	51,168 „	491,72 „
14,7°	65,77 „	19,704 „	52,690 „	817,85 „

Die Temperaturschwankungen des Wasserbades bewegten sich, wie obige Tabelle zeigt, innerhalb 0,7°. Es waren daher etwaige Korrektionen wegen der Abhängigkeit des Absorptionsvermögens von der Temperatur überflüssig. Dagegen war der Barometerstand erheblichen Schwankungen unterworfen. Es änderte sich damit natürlich der Druck des Wasserstoffes, d. h. die Adsorption. Um die Schwankungen des Luftdruckes bei den später mitgeteilten Versuchen auszuschalten, wurde der Apparat in folgender Weise erweitert:

Der offene Schenkel des Manometers D wurde durch ein Glasrohr mit einer etwa 2 Liter fassenden Flasche E ver-

bunden. Diese stand ihrerseits wieder mit dem Quecksilbermanometer F in Verbindung. Durch ein mittels des Hahnes 4 verschließbares Glasrohr konnte die Flasche E mit der äußeren Atmosphäre kommunizieren; andererseits konnte durch diese Röhre der Druck in der Flasche verstärkt oder vermindert werden, bis ein gewünschter Druck erreicht war. Es wurde also eine künstliche Atmosphäre geschaffen. In den folgenden Versuchen wurde als solche ein Druck von 760 mm genommen, und es wurde nach einiger Uebung erreicht, daß die Abweichungen hiervon sich innerhalb eines Millimeters bewegten.

Um sich zu überzeugen, daß der Wasserstoff nicht durch die Hähne diffundierte, wurde vor Beginn der Versuche bei den tiefen Temperaturen ein Quantum Wasserstoff unter geringem Ueberdruck in dem Teil des Apparates von Hahn 2 bis Manometer D abgesperrt und mehrere Tage lang sein Volumen beobachtet. Das Resultat war:

Tabelle IV.

Datum	v	b
21. XII. 1911	13,318 ccm	741,591 mm
22. „ „	13,338 „	746,550 „
28. „ „	13,337 „	757,405 „
2. I. 1912	13,331 „	760,095 „
4. „ „	13,335 „	750,866 „
8. „ „	13,339 „	725,517 „

Es ergab sich also ein absolutes Dichthalten der Hähne in bezug auf den Wasserstoff.

Für die übrigen Temperaturen sind die Resultate in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle V.

t_2	v	Freier Wasserstoff	V	b—p
+0,6°	3,49 ccm	0,060 ccm	3,923 ccm	4,68 mm
„	5,49 „	0,074 „	6,195 „	6,67 „
„	9,74 „	0,075 „	11,054 „	6,79 „
„	14,39 „	0,091 „	16,355 „	8,19 „
„	21,65 „	0,108 „	24,642 „	9,71 „
„	30,64 „	0,177 „	34,843 „	15,68 „
„	39,50 „	0,569 „	44,528 „	48,18 „
„	44,91 „	1,853 „	49,247 „	138,44 „
„	52,60 „	5,420 „	53,964 „	327,63 „
„	52,60 „	5,399 „	53,988 „	327,40 „
„	57,77 „	9,667 „	55,020 „	500,33 „
„	63,39 „	14,386 „	56,050 „	663,35 „
„	66,19 „	17,169 „	56,070 „	738,12 „
„	67,02 „	17,628 „	56,494 „	760,70 „

Tabelle VI.

t_2	v	Freier Wasserstoff	V	b—p
—78°	4,31 ccm	0,000 ccm	4,930 ccm	0,00 mm
„	8,49 „	0,001 „	9,710 „	0,08 „
„	13,59 „	0,005 „	15,538 „	0,35 „
„	17,64 „	0,007 „	20,168 „	0,48 „
„	21,64 „	0,012 „	24,738 „	0,89 „
„	26,54 „	0,017 „	30,336 „	1,21 „
„	31,12 „	0,021 „	35,571 „	1,49 „
„	37,41 „	0,172 „	42,592 „	12,05 „
„	43,27 „	0,562 „	48,860 „	46,94 „
„	59,36 „	7,301 „	59,541 „	359,77 „
„	75,12 „	21,453 „	61,383 „	759,86 „
„	80,79 „	26,544 „	62,046 „	903,79 „

Tabelle VII.

t_2	v	Freier Wasserstoff	V	b - p
—195°	8,65 ccm	0,000 ccm	9,894 ccm	0,00 mm
„	15,26 „	0,005 „	17,448 „	0,18 „
„	30,73 „	0,016 „	35,130 „	0,56 „
„	42,28 „	0,023 „	49,477 „	0,78 „
„	54,02 „	3,797 „	57,444 „	117,34 „
„	65,77 „	12,188 „	61,286 „	329,04 „
„	85,73 „	30,459 „	63,219 „	722,14 „

Bei den einzelnen Versuchsreihen wurde beobachtet, daß anfangs, als die Volume des aus dem Reservoir in den Apparat gelassenen Wasserstoffes noch gering waren, die Adsorption sehr schnell vor sich ging. In der Regel hatte sich schon nach einigen Minuten das Gleichgewicht eingestellt. Jedoch wurde der Sicherheit halber vor Zugabe eines neuen Wasserstoffquantums noch einige Stunden lang beobachtet. Je größer dann aber später das der Adsorption ausgesetzte Gasvolumen wurde, desto länger dauerte schließlich der Absorptionsprozeß. Bei den tiefen Temperaturen betrug die Dauer der letzten Versuche 6—8 Tage, obwohl hierbei zur Beschleunigung des Prozesses ein Verfahren zur Anwendung kam, das von Valentiner in seiner Arbeit angegeben worden ist:

„Wurde statt längeren Wartens einige Minuten nach Einlassen des Wasserstoffes die flüssige Luft fortgenommen, sodaß das Palladium sich langsam erwärmte, so fiel zunächst der Druck rapid, um dann erst nach weiterem Erwärmen langsam wieder zu steigen. Ein abermaliges Abkühlen auf die Temperatur der flüssigen Luft ergab dann eine äußerst kräftige Absorption.“ Dieses Verfahren ist mit gutem Erfolge bei den vorliegenden Untersuchungen zur Anwendung gekommen.

In der folgenden Tabelle sind zur Uebersicht für die verschiedenen Temperaturen die entsprechenden Volume Wasserstoff angegeben, bezogen auf 760 mm Druck.

Tabelle VIII.

t_2	V
$+15^0$	52,419 ccm
$+0{,}06^0$	56,480 „
-78^0	61,383 „
-195^0	63,403 „

Die einzelnen Werte wurden aus den Tabellen III, V—VII durch Umrechnung auf 0^0 und 760 mm gewonnen.

Besprechung der Resultate.

Wie aus Tabelle VIII hervorgeht, war auch bei den Hauptversuchen eine Zunahme der Adsorption mit abnehmender Temperatur zu bemerken. Stellt man nun die Resultate aus den Tabellen III, V—VIII graphisch dar und zwar in der Weise, daß als Abszissen die Volume des adsorbierten Gases, als Ordinaten die zugehörigen Drucke b—p aufgetragen werden (vgl. Fig. III), so fällt auf, daß die Steigerung der Adsorption bei der Temperatur der flüssigen Luft verglichen mit derjenigen bei -78^0 ziemlich gering ist. Es könnte dies zunächst darin seinen Grund haben, daß der Absorptionsprozess noch nicht vollkommen beendet war. Wie schon bemerkt, dauerten die letzten Versuche mehrere Tage lang; die Absorption vollzog sich also sehr langsam. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß ein scheinbarer Gleichgewichtszustand für den Enddruck angesehen wurde. Dem gegenüber ist zu bemerken, daß es trotz wiederholten Anwendens der oben geschilderten Valentinerschen Methode nicht gelang, eine größere Adsorption zu erzielen.

Noch durch ein anderes Mittel wurde versucht, eine Steigerung hervorzurufen. Es wurde vermittels einer Handpumpe die Luft in der Flasche E solange komprimiert, bis das Gas unter dem Aussendruck von zwei Atmosphären stand. Infolgedessen wurde von dem Palladium mehr Wasserstoff aufgenommen. Wurde nun der Druck wieder bis auf 760 mm verringert, so zeigte zunächst kurze Zeit das Manometer D einen geringeren Druck als anfangs an, was in der Tat einer Mehraufnahme

von Wasserstoff entsprechen würde. Bald nahm jedoch der Druck wieder zu und stellte sich auf den anfangs beobachteten ein. Das unter dem erhöhten Druck aufgenommene Gas wurde also kurze Zeit von dem Palladium festgehalten und dann langsam wieder abgegeben. Somit kann die verhältnismäßig geringe Steigerung der Adsorption bei der Temperatur der flüssigen Luft nicht in einer etwaigen Ungenauigkeit der Beobachtung ihre Ursache haben.

Ein anderer Grund könnte vielleicht darin gesucht werden, daß das Palladium vor den genannten Versuchen nicht genügend lange erhitzt wurde, daß also von den vorhergehenden Versuchen noch Gas in dem Palladium enthalten war. Jedoch dürfte auch dieser Einwand hinfällig sein. Valentiner erhitzt bei seinen Versuchen das Palladium einmal 3—4 Stunden und dann 7—8 Stunden bis auf 280° und findet, „daß die nach dreistündigem Erhitzen und Evakuieren noch abgegebenen Mengen recht gering sind und daher dieser Punkt nur zur Erklärung eines kleinen Teiles der zwischen den Resultaten vorhandenen Differenzen herangezogen werden kann.“ Nun war bei den vorliegenden Untersuchungen die Erhitzungstemperatur noch um 100° höher als bei Valentiner. Eine längere Dauer der Erhitzung des Palladiums würde also keine nennenswerte Aenderung hervorgerufen haben, sodaß dieser Grund für das abweichende Verhalten des Wasserstoffes ebenfalls fortfällt. Es bleibt hienach nur die Erklärung, daß die obige Erscheinung zur Natur der Sache gehört. Zu bemerken ist, daß die erwähnte Abweichung erst bei höheren Drucken auftritt. Bei niederen Drucken ist die Adsorption im Verhältnis recht kräftig.

Es mögen weiter die Resultate für Zimmertemperatur mit den Beobachtungen Hoitsemas verglichen werden. Es ergibt sich dabei:

Tabelle IX.

Hoitsema 20°		Z. 15°	
b—p	V	b—p	V
5,3 mm	2,333 ccm	6,78 mm	2,855 ccm
7,1 „	3,778 „	11,90 „	5,926 „
10,3 „	8,000 „	14,44 „	9,935 „
14,4 „	23,778 „	15,07 „	16,667 „
15,6 „	27,334 „	25,59 „	34,816 „
24,8 „	55,445 „	156,94 „	47,120 „
229,3 „	66,223 „	491,72 „	51,168 „
401,4 „	67,223 „	817,85 „	52,690 „

Aus dieser Tabelle und Fig. IVa ist ersichtlich, daß die Werte Hoitsemas für gleiche Drucke größer sind als die von mir gefundenen. Nun hat sich bei Hoitsema und auch bei Valentiner ergeben, daß ebenso wie die Art auch die Vorgeschichte des Palladiums auf die Adsorption erheblichen Einfluß hat. Stellt man die Werte in der vorstehenden Tabelle graphisch dar (Fig. IVa) und zieht obigen Umstand in Rücksicht, so ergibt sich, da der Verlauf der beiden Kurven durchaus denselben Charakter zeigt, daß durch die vorliegende Arbeit ein annehmbarer Anschluß an die Arbeit Hoitsemas erreicht ist. Wie bei ihm nimmt zuerst der Gasdruck ziemlich schnell mit wachsendem Gehalt an absorbiertem Gas im Palladium zu; dann steigt der Druck allmählich sehr wenig weiter, während die Gaskonzentration im Palladium sehr stark zunimmt. Schließlich geht die Erscheinung wieder in eine Periode über, während welcher Druck und Konzentration stark wachsen. Die Kurve besteht also auch hier aus drei Teilen, die ebenso wie bei Hoitsema allmählig ineinander übergehen. Da auch der mittlere Teil der Kurve nicht vollkommen der Abscissenachse parallel ist, sondern langsam ansteigt, so findet der Schluß Hoitsemas, daß wir es bei dem ganzen Vorgang nicht mit Wasserstoff-

Palladiumverbindungen, sondern mit Lösungsvorgängen zu tun haben, durch die vorliegenden Resultate eine neue Stütze. Stellt man den ersten Teil der Kurven in einem vergrößerten Maßstab dar (Fig. IV b), so sieht man sehr deutlich, daß bei der Temperatur von 15^0 zunächst Druck und Konzentration proportional zunehmen, bis dann allmählig der Uebergang zu der Periode stattfindet, während welcher der Druck wenig, die Konzentration sehr stark zunimmt. Für die tiefen Temperaturen ergibt sich eine Gestalt der Kurven, die der von Valentiner beobachteten analog ist. Es verschwindet hier der erste Teil der bei höheren Temperaturen gefundenen Kurven.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden vom November 1910 bis Mai 1912 im physikalischen Institut der Universität Halle a. S. durchgeführt.

Resultate.

1. Die Adsorption von Wasserstoff ist bei tiefen Temperaturen und Drucken bis zu einer Atmosphäre beobachtet worden
2. Entgegen der Behauptung Bärwalds ist für tiefe Temperaturen bis -195^0 eine Steigerung der Adsorption festgestellt worden.
3. Für die Temperatur der flüssigen Luft ist bei größeren Drucken die Zunahme der Adsorption im Verhältnis zu derjenigen bei -78^0 ziemlich gering, bei niederen Drucken dagegen stark.
4. Die Resultate bei Zimmertemperatur geben einen annehmbaren Anschluß an die Beobachtungen Hoitsemas. Man kann also die vorstehend mitgeteilten Beobachtungen zur Fortsetzung der Hoitsemaschen Ergebnisse nach abnehmenden Temperaturen hin benutzen.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. E. Dorn, für die freundliche Anregung und die mir ständig zuteil gewordene liebenswürdige Unterstützung und Beratung bei dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Großen Dank schulde ich ferner Herrn Privatdozent Dr. A. Wigand, der mir mit Ratschlägen helfend zur Seite stand.

Lebenslauf.

Geboren bin ich, Johannes Hermann Zeutschel, am 29. Dezember 1887 zu Halle-Trotha als Sohn des Lehrers Hermann Zeutschel und seiner Ehefrau Marie geb. Berger. Ich bin evangelischer Konfession und preußischer Staatsangehörigkeit. Meine Schulbildung erhielt ich zuerst auf der Vorschule, dann auf der Lateinischen Hauptschule der Franckeschen Stiftungen, die ich Michaelis 1906 mit dem Reifezeugnis verließ.

Seitdem studierte ich an der Universität Halle-Wittenberg Mathematik und Naturwissenschaften. Das examen rigorosum bestand ich am 18. November 1912. Während meiner Studienzeit waren meine Lehrer die Herren Professoren und Dozenten:

Cantor, Dorn, Ebbinghaus†, Fries, Gutzmer, Philippson, Schenck, Schlüter, Schmidt, Uphues, Walther, Wangerin.

Sie alle mögen meines dauernden Dankes versichert sein.

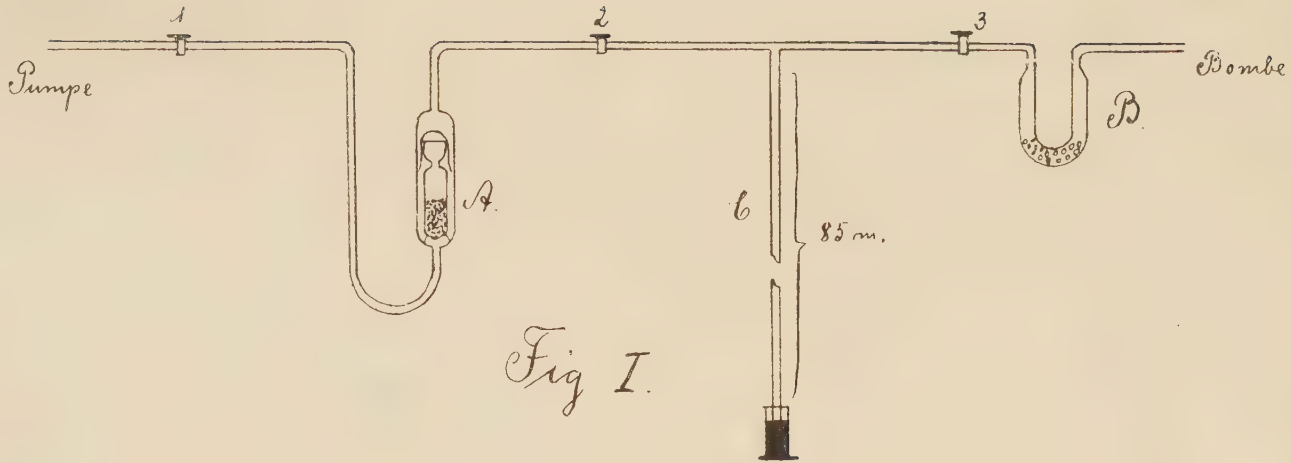
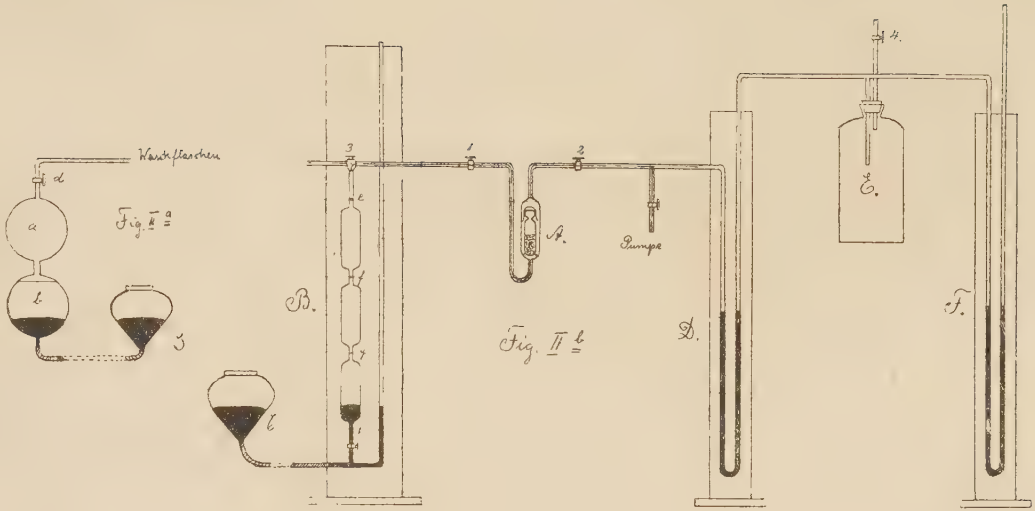
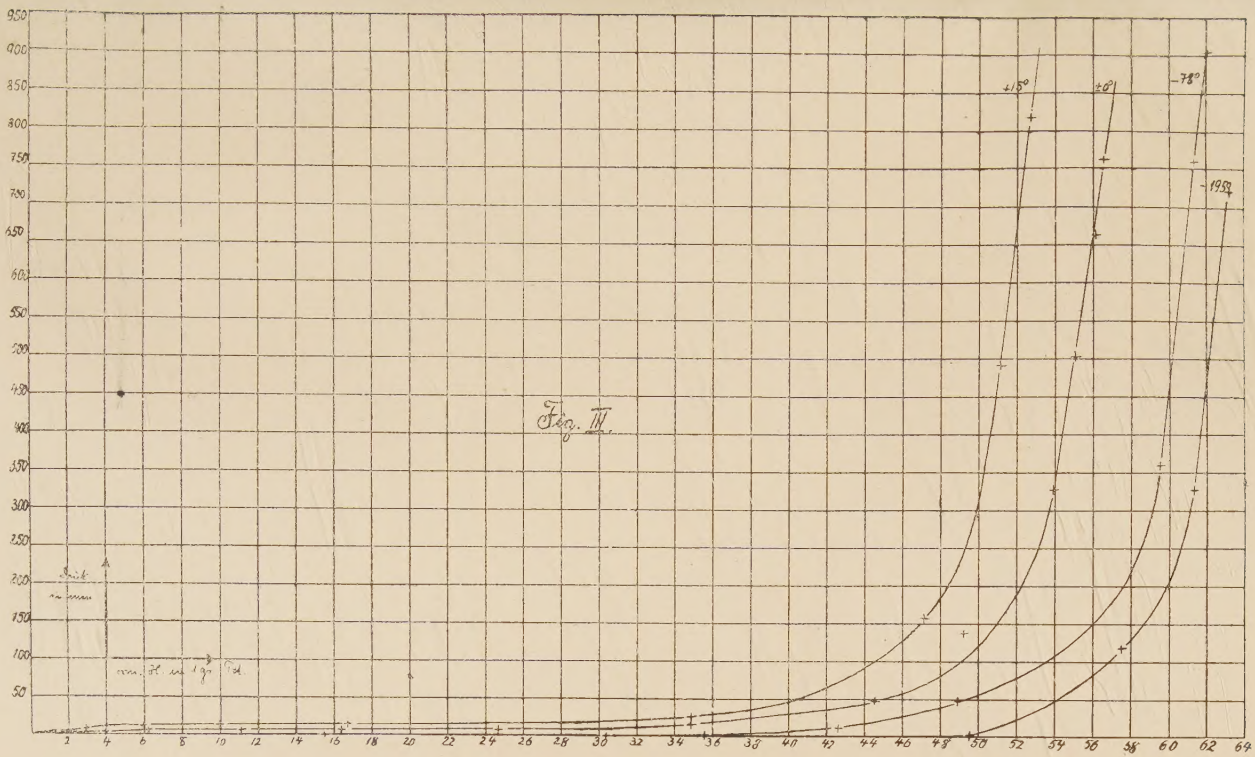
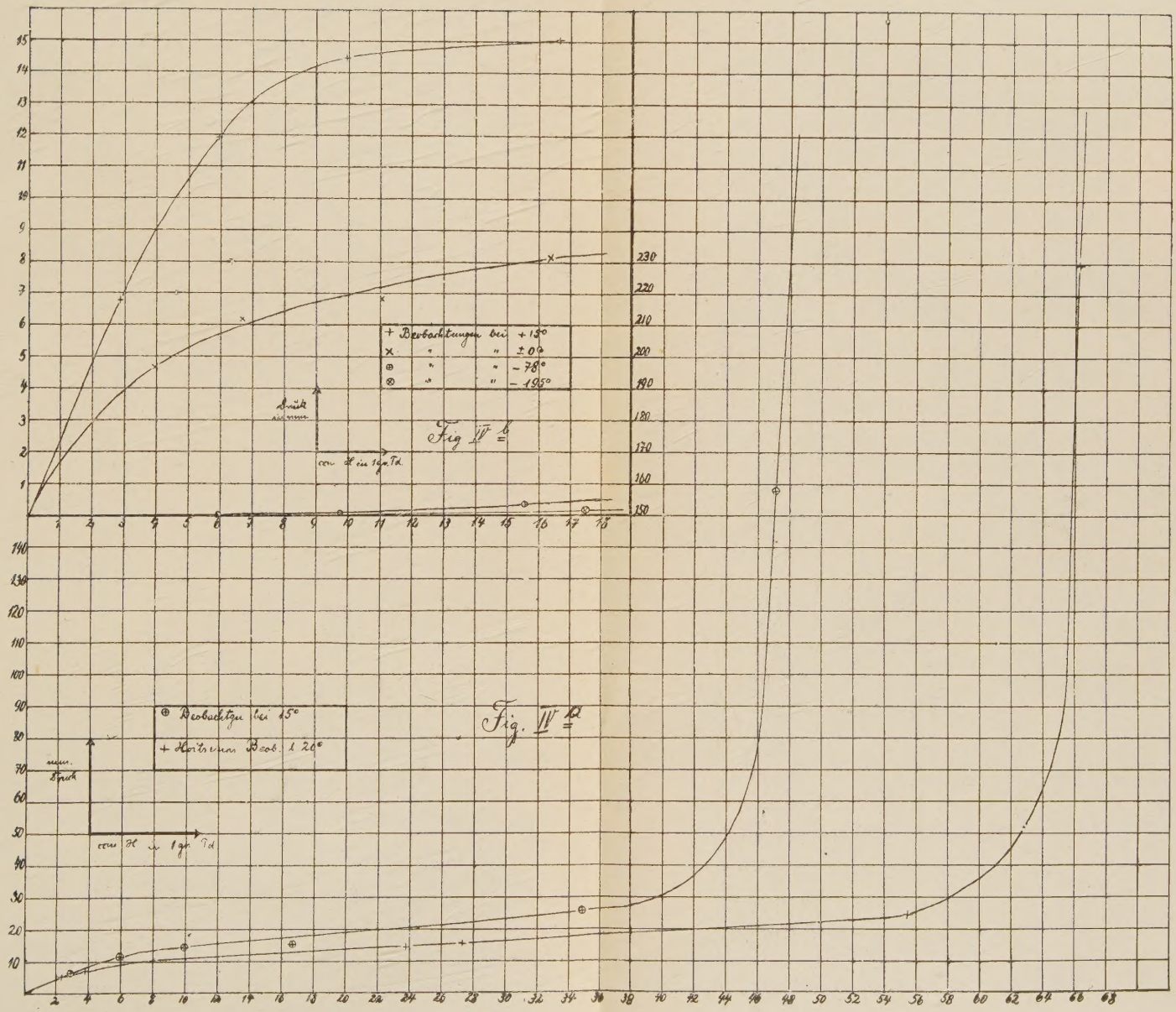


Fig I.


Wasserstoffrohren
d
a
b
Fig. I a
3
B.
c
f
g
h
i
k
l
1
2
3
A.
Pumpe
Fig. II b
D.
4.
C.
F.


+15°
±0°
-78°
-195°
Fig. IV.


+ Beobachtungen bei +15°
× " " ±0°
⊕ " " −78°
⊗ " " −195°
Druck in mm
ccm H in 1 gr Td
Fig IV b
⊕ Beobachtgn bei 15°
+ Horizontale Beob. b. 20°
mgm. Druck
ccm H in 1 gr Td
Fig. IV a